



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-209851

(43)Date of publication of application : 21.08.1990

---

(51)Int.Cl.

C07C215/76

C07C213/10

---

(21)Application number : 01-030768

(71)Applicant : MITSUI PETROCHEM IND LTD

(22)Date of filing : 09.02.1989

(72)Inventor : OGINO TAKAO

ISHIDA HIROYUKI

---

### (54) STABILIZATION OF AMINOPHENOLS

#### (57)Abstract:

PURPOSE: To stabilize aminophenols not so as to color even in storing for a long period of time in an atmosphere of air containing a large amount of water by adding triphenylphosphine to aminophenols.

CONSTITUTION: 1ppm to 1%, preferably 5-1000ppm in weight ratio of triphenylphosphine is added to aminophenols (e.g. m-aminophenol) and stirred to stabilize aminophenols.

Aminophenols, especially m-aminophenol is useful as raw material of drug or dye, etc.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

**BEST AVAILABLE**

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**BEST AVAILABLE COPY**

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-209851

⑬ Int.Cl.<sup>5</sup>  
C 07 C 215/76  
213/10

識別記号 庁内整理番号  
7457-4H  
7457-4H

⑭ 公開 平成2年(1990)8月21日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 アミノフェノール類の安定化方法

⑯ 特 願 平1-30768

⑰ 出 願 平1(1989)2月9日

⑱ 発 明 者 荻 野 隆 男 山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内

⑲ 発 明 者 石 田 弘 之 山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内

⑳ 出 願 人 三井石油化学工業株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

㉑ 代 理 人 弁理士 鈴木 俊一郎

明 細 書

1. 発明の名称

アミノフェノール類の安定化方法

2. 特許請求の範囲

1. アミノフェノール類に、トリフェニルホスフィンを添加することを特徴とするアミノフェノール類の安定化方法。

3. 発明の詳細な説明

発明の技術分野

本発明は、アミノフェノール類の安定化方法に関し、さらに詳しくは、アミノフェノール類を長期間貯蔵しても着色することがないようなアミノフェノール類の安定化方法に関する。

発明の技術的背景

アミノフェノール類とくに

o

-アミノフェノールは、医薬品あるいは染料などの原料として有用な化合物である。

ところがアミノフェノール類は、製造直後にはほとんど無色であるが、貯蔵中に空気と接触する

などして急速に着色してしまうという大きな問題点があった。もしアミノフェノール類が貯蔵中に着色してしまうと、得られる最終製品が着色するなどの重大な問題点が生ずる。このため、アミノフェノール類とくに

o

-アミノフェノール類を長期間貯蔵しても、着色することがないようなアミノフェノール類の安定化方法の出現が望まれている。

本発明者らは、アミノフェノール類の着色を防止すべく鋭意検討したところ、アミノフェノール類を多量の水分を含有する空気雰囲気下で貯蔵すると特に着色しやすくなることを発見し、さらに検討したところ、アミノフェノール類にトリフェニルホスフィンを添加すればアミノフェノール類の着色を完全に防止できることを見出して本発明を完成するに至った。

なお特公昭55-31185号公報には、芳香族アミンにホスフィン、亜リン酸エステルおよびリン酸エステルからなる群より選ばれた有機リン化合物を添加することを特徴とする芳香族アミンの安定化方法が開示されている。しかしながら、上記公報

には芳香族アミンとして多数の化合物が開示され、また安定化剤としてホスフィン類、亜リン酸エステル類およびリン酸エステル類からなる群から選択される多数の化合物が開示されているに過ぎず、アミノフェノール類にトリフェニルホスフィンを添加すれば、アミノフェノール類が多量の水分を含有する空気雰囲気下に貯蔵されても、アミノフェノール類の着色を防止できることについては何ら教示していない。

#### 発明の目的

本発明は、上記のような従来技術に伴う問題点を解決しようとするものであって、アミノフェノール類がたとえ多量の水分を含有する空気雰囲気下に貯蔵されてもアミノフェノール類に着色が生ずることがないようなアミノフェノール類の安定化方法を提供することを目的としている。

#### 発明の概要

本発明に係るアミノフェノール類の安定化方法は、アミノフェノール類にトリフェニルホスフィンを添加することの特徴としている。

リフェニルホスフィンを上記のような量で添加すると、アミノフェノール類の着色がほぼ完全に防止される。とくに多量の水分が含有された空気雰囲気下にアミノフェノール類が貯蔵され、水分を吸着したアミノフェノール類であっても、トリフェニルホスフィンを添加すると、アミノフェノール類の着色がほぼ完全に防止される。またアミノフェノール類が高温条件下に貯蔵されても、アミノフェノール類にトリフェニルホスフィンを添加すれば、アミノフェノール類の着色がほぼ完全に防止される。

これに対して、アミノフェノール類にたとえばトリ-n-ブチルホスフィンなどのホスフィン、亜リン酸トリフェニル、亜リン酸トリ-n-ブチル、亜リン酸水素二ナトリウムなどの亜リン酸エステル類や亜リン酸塩類、あるいはリン酸トリフェニルエステルなどのリン酸エステル類、チオ硫酸ナトリウム、ハイドロキノンなどを添加しても、アミノフェノール類が多量の水分を含有する空気雰囲気下では、アミノフェノール類の着色を充分に

本発明によれば、たとえばアミノフェノール類が多量の水分を含む空気雰囲気下に貯蔵されても、トリフェニルホスフィンが添加されたアミノフェノール類は、長期間空気と接触しても着色することがない。

#### 発明の具体的説明

以下本発明に係るアミノフェノール類の安定化方法について、具体的に説明する。

本発明では安定化されるアミノフェノール類として、o-アミノフェノール、p-アミノフェノールなどが用いられる。このうち特にo-アミノフェノールが好ましく用いられる。

上記のようなアミノフェノール類を安定化するため、本発明ではアミノフェノール類にトリフェニルホスフィンが添加される。

トリフェニルホスフィンは、アミノフェノール類に対して重量比で1ppm～1%、好ましくは5～1000ppmさらに好ましくは50～800ppmの量で添加される。

ところで本発明では、アミノフェノール類にト

は防止することができない。

以下本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 実施例1

製造直後のo-アミノフェノール20gをビーカーに採取し、このビーカーを室温雰囲気下で加熱してo-アミノフェノールを溶解させ、溶解されたo-アミノフェノールにトリフェニルホスフィンを500ppm添加して撹拌した。

このようにしてo-アミノフェノールにトリフェニルホスフィンを添加した後、室温にもどし凝固させ、次いで乳バチで粉砕した。

このようにして得られたトリフェニルホスフィンが添加されたo-アミノフェノール(KAP)を、第1図に示すように5mlの試料ビン1中に入れ、この試料ビン1を、30mlのガラス容器2中に設置した。次いでガラス容器に、水3を入れて、空気雰囲気下でガラス容器に蓋4を取付けた。

この状態でo-アミノフェノールを室温に2週間貯蔵した。

2週間後、上記のようにして処理された $\alpha$ -アミノフェノール1.8gをメタノールで溶解して30mlとし、5分後に420nmでの吸光度を測定した。

製造直後に測定された $\alpha$ -アミノフェノールの420nmでの吸光度と、上記のようにして測定した2週間後の420nmでの吸光度との差 $\Delta OD_{420}$ を求めた。

$\Delta OD_{420}$  (加温) =

(2週間後の吸光度) - (テスト前の吸光度)

また上記のようにして得られたトリフェニルホスフィンが添加された $\alpha$ -アミノフェノール(MAP)を時計皿上に置き、空气中で70℃に14日間貯蔵した。次いで上記と同様にして、吸光度の差を求めた。

$\Delta OD_{420}$  (加熱) =

(14日後の吸光度) - (テスト前の吸光度)

結果を表1に示す。

#### 実施例 2

実施例 1 において、トリフェニルホスフィンの

添加量を100ppmとした以外は、実施例 1 と同様にした。

結果を表1に示す。

#### 比較例 1 ~ 25

実施例 1 において、トリフェニルホスフィンの代わりに表1に示すような化合物を用い、あるいは添加物を加えなかった以外は、実施例 1 と同様にした。

結果を表1に示す。

表 1

実施例および比較例	化 合 物 名	添 加 量 (ppm)	$\Delta OD_{420}$ (加温)	$\Delta OD_{420}$ (加熱)
実施例 1	トリフェニルホスフィン	500	0.008	0.029
実施例 2	トリフェニルホスフィン	100	-0.000	—
比較例 1	亜リン酸トリフェニル	500	0.025	—
比較例 2	亜リン酸トリ-n-ブチル	500	0.037	—
比較例 3	トリ-n-ブチルホスフィン	500	0.035	—
比較例 4	亜リン酸水素二ナトリウム	500	0.055	—
比較例 5	亜ニチオン酸ナトリウム	500	0.008	0.085
比較例 6	没食子酸-n-ブチル	500	0.098	0.248
比較例 7	リン酸トリフェニルエステル	500	0.047	0.128
比較例 8	ブチルヒドロキシトルエン	500	0.049	0.078
比較例 9	N-tert-ブチルヒドロキシルアミン	500	0.225	0.181
比較例 10	飽水ヒドラジン	500	0.101	0.088
比較例 11	亜硫酸水素ナトリウム	500	0.024	0.080
比較例 12	硫化ナトリウム	500	1.208	0.288
比較例 13	硫 黄	500	0.050	0.140

表 1 (続 き)

実施例および比較例	化 合 物 名	添 加 量 (ppm)	$\Delta OD_{420}$ (加温)	$\Delta OD_{420}$ (加熱)
比較例 14	亜硫酸ナトリウム	500	0.026	0.053
比較例 15	チオ硫酸ナトリウム	500	0.022	0.115
比較例 16	ヒドロキノン	500	0.848	0.082
比較例 17	エチレンジアミン四酢酸鉄	500	0.897	0.258
比較例 18	トリアセトンアルカミン	500	0.743	0.089
比較例 19	トリアセトンアミン	500	0.163	0.138
比較例 20	碲 酸 無 水 物	500	0.118	0.200
比較例 21	水素化ホウ素ナトリウム	500	1.805	0.281
比較例 22	碲 石 酸	500	0.056	0.157
比較例 23	ク エ ン 酸	500	0.088	0.182
比較例 24	レ-アスコルビン酸	500	0.478	0.270
比較例 25	無 添 加	0	0.027	0.052

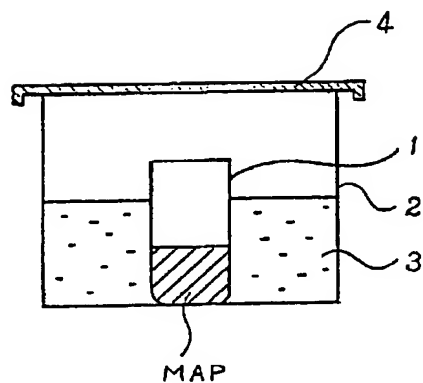
発明の効果

本発明によれば、たとえアミノフェノール類を多量の水分を含有する空気雰囲気下に長期間貯蔵しても、トリフェニルホスフィンが添加されたアミノフェノール類は着色することがない。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、アミノフェノール類の加湿状態での安定化効果を実験する際に用いる装置の説明図である。

- |          |           |
|----------|-----------|
| 1 … 試料ビン | 2 … ガラス容器 |
| 3 … 水    | 4 … 蓋     |



代理人 弁理士 鈴木 俊一郎